

KOREAN PATENT ABSTRACT (KR)

Patent Publication Gazette

(51) IPC Code: G03G 9/00

(45) Publication Date: 01 June 1999

(11) Registration No.: 10-0190747

(24) Registration Date: 21 January 1999

(21) Application No.: 10-1991-0000877

(22) Application Date: 19 January 1991

(65) Laid-Open No.: P1991-0014756

(43) Laid-Open Date: 31 August 1991

(30) Priority Claimed: 468,153 22 January 1990 US

(73) Patentee: MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY
Spreak Robert Wilter

(72) Inventors: Elmasry, Mohamed A.
(Woodbury, MN, US)
Kidnie, Kevin M.
(St. Paul, MN, US)

(54) Title of the Invention: Liquid electrophotographic toner

Abstract:

Liquid toners for developing electrophotographic images contain dispersed toner particles which are based on a polymer with multiple characteristics. These particles comprise a thermoplastic resinous core with a T_g below room temperature which is chemically anchored to an amphipathic copolymer steric stabilizer containing covalently attached groups of organic acid containing moieties having pKa's less than 4.5 which in turn are chemically bonded to metal soap containing compounds derived from organic acids having a pKa greater than 4.5. The toner particles so formed have advantageous properties of high charge/mass, and good charge and dispersion stability.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ G03G 9/00		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1999년06월01일 10-0190747 1999년01월21일
(21) 출원번호	10-1991-0000877	(65) 공개번호	특1991-0014756
(22) 출원일자	1991년01월19일	(43) 공개일자	1991년08월31일
(30) 우선권주장	468,153 1990년01월22일 미국(US)		
(73) 특허권자	미네소타마이닝 앤드 매뉴팩처어링 캠페니 스프레이그 로버트 월터 미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3층 센터		
(72) 발명자	모하메드아바스엘머스리 미국 미네소타 55144-1 세인트폴3층센터 케빈마이클키드니 미국 미네소타 55144-1 세인트폴3층센터		
(74) 대리인	김영, 장수길		

심사관 : 허상무

(54) 액체 전자사진용 토너

요약

본 발명은 다중 특성을 갖는 중합체를 기초로한 분산된 토너입자를 함유하는 전자 사진상 현상을 액체 토너에 관한 것이다.

이들 토너입자는 실온 이하의 T_g를 갖는 열가소성 수지상 코어를 포함하고 있으며, 이 코어는 (4.5 미만)의 pKa를 갖는 유기산 함유 잔기가 공유적으로 결합되어 있는 양친매성 공중합체 입체 안정화제에 화학적으로 결합되어 있으며, 이러한 유기산은 pKa 값이 4.5 이상인 유기산으로 부터 유도된 금속 이온 화합물에 화학적으로 결합되어 있다.

상기 방법으로 제조된 토너 입자는 높은 전하/질량(mass)의 유리한 특성 및 양호한 전하 및 분산 안정성을 갖고 있다.

발명사

[발명의 명칭]

액체 전자사진용 토너

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 양질의 비색 측정 및 현에도 특성이 필요하며, 액체토너를 사용하여 얻은 다색조 전자사진상에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 2 개 이상의 토너상이 중첩된 다음, 수용체 표면에 함께 전사되는 현상 공정에 관한 것이다. 용도로는 컬러 하프-톤 프루핑(color half-tone proofing)을 들 수 있다.

Metcalfe Wright(미합중국 특허 제 2,907,674호)는 초기의 건조토너와 대조되는 바와같이 중첩된 색상에 대한 액체토너의 용도에 대하여 제안하고 있다. 이러한 액체토너는 높은 저항력, 즉, 10¹⁰ Ω.cm 이상인 캐리어(carrier) 액체, 액체에 분산된 착색 입자, 및 바람직하게는 착색 입자에 의해 이동된 전하를 개량하도록 만든 첨가제를 포함하고 있다. 맷칸(Matkan; 미합중국 특허 제 3,337,340 호)은 하나의 토너를 먼저 용착시켰을때 그것이 다음 충전 단계를 간섭하는데 충분히 전도성 있다는 것이 대하여 기술하고 있으며; 그는 착색 입자를 각각 덮고 있는 저유전 상수(3.5 미만)의 절연성 수지(10¹⁰ Ω.cm 이상의 저항력)의 사용에 대하여 주장하고 있다. 요크(York; 미합중국 특허 제 3,135,695호)는 절연 지방족 액체에 안정하게 분산된 토너입자에 대하여 기술하고 있으며, 상기 토너입자는 소량의 아릴-알킬 물질로 처리된 방향족 용해성 수지의 결합제에 의해 캡슐화된 하전된 착색 코어(core)를 포함하고 있다. 토너 분산액에 대한 뚜렷한 분산 첨가제의 용도에 대해서는 미합중국 특허 제 3,669,886 호에 기술되어 있다.

토너내의 전하 조절제로서 말레산, 숙신산, 디이소부틸렌, 벤조산, 푸마르산, 아크릴산, 메타크릴 산등의 유도체등과 같은 각종 물질로부터 선택된 단량체들을 포함한 공중합체의 용도에 대해서는 미합중국 특허 제 3,753,760 호, 제 3,772,199 호, 제 4,062,789 호, 제 4,579,803 호, 제 4,634,651 호, 제 4,665,002 호, 제 4,690,881 호, 제 4,764,447 호, 및 영국특허 제 1,223,343 호의 기술에서 공지되어 있다. 그러나, 여러가지 이유로, 상기 특허에서 공중합체는 전하 조절제로서의 용도가 한정되는 경향이 있다.

액체 토너에 대한 전하조절 및 안정화 첨가제로서의 금속 비누의 용도는 미합중국 특허 제 3,900,412 호, 제 3,417,019 호, 제 3,779,924 호, 제 3,788,995 호 및 제 4,062,789 호등과 같은 많은 특허문헌에 기술되어 있다. 다른 한편으로, 전하조절 또는 기타 하전된 첨가제는 토너입자로부터 캐리어 액체로 이동할때 받는 불충분한 작용때문에 세심한 배려가 필요하다(미합중국 특허 제 3,900,413 호, 제 3,954,640 호, 제 3,977,983 호, 제 4,081,391 호 및 제 4,264,699 호). 영국특허 (GB 제 2,023,860 호)에서는 액체 토너로부터 토너 입자를 원심분리시키고, 액체내의 전도도를 스스로 감소시키는 방식으로 이들을 순수한 액체에

재분산시키는 방법에 대하여 기술하고 있다.

몇개의 특허에서 토너입자 질량(mass)의 작용으로 액체 토너내에 있는 유리 전하의 수준은 현상 공정의 효율에 중요하다는 생각이 대두되었다(미합중국 특허 제 4,547,449 호 및 제 4,606,989 호). 미합중국 특허 제 4,525,446 호에서, 토너의 시효는 존재하는 전하에 의해 측정되었으며, 그것은 일반적으로 개개의 입자의 제타 전위에 관계된다. 동일한 양수인의 관련 특허인 미합중국 특허 제 4,564,574 호에서는 전하 유도제 염이 중합체상에서 특수하게 혼입된 잔기에 의해 중합체 결합제상으로 킬레이트화되는 것에 대하여 기술하고 있다. 더우기 상기 특허에서는 토너입자에 대한 제타 전위의 측정값을 기술하고 있는바, 250nm 및 400nm 의 입경으로는 33mV 및 26.2mV 의 값이 주어진다. 상기 특허의 기술목적은 액체토너의 안정성을 개량하는데 있다. 중합체 내에 킬레이트된 염을 직접 부착시키려면 중합체로부터 랜덤(random)하게 배향된 전하의 존재가 필요하다. 전하는 일반적으로 중합체의 체적 및 표면 전체에 걸쳐 분산된다. 마지막으로, 미합중국 특허 제 4,155,862 호에서는 토너의 단위 질량당 전하가 다른색 토너의 몇개의 층을 중첩시킬시 초기의 기술에서 만난 어려움과 관계된다는 것을 기술하고 있다. 이러한 후자의 문제는 하나의 토너층에 대한 또다른 토너층의 접착력이 토너입자의 표면에 있는 수산화 알루미늄 또는 수산화 아연 첨가제에 의해 개량되는 미합중국 특허 제 4,275,136 호에서 다른 방식으로 접근 하고 있다.

오르가노폴(가끔 양친매성 입자로 언급됨)을 포함한 결합제를 사용하는 장점은 필립 에이 헌트 케미칼사(Phillip A. Hunt Chemical Corp.)로 양도된 특허(미합중국 특허 제 3,753,760 호, 제 3,900,412 호 및 제 3,991,226 호)에 기술되어 있다. 이러한 장점중에는 액체 토너의 분산 안정성이 실질적으로 개선되는 것이 있다. 오르가노폴은 그래프트 공중합체 안정화제로 입체적으로 안정화되며, 상기 안정화제에 대한 고착 그룹은 에틸렌형 불포화 카복실산과 에폭시(글리시딜) 작용성 그룹의 에스테르화 반응에 의해 도입된다. 에스테르화에 사용되는 촉매는 라우릴디메틸아민 또는 3급 아민이다. 이와 유사한 처리방법은 후지 포토 필름사(Fuji Photo Films)으로 양도된 미합중국 특허 제 4,618,557 호에 기술되어 있으며, 다른점은 상기 특허에서는 주 중합체 및 안정화 잔기와의 불포화 결합사이에 긴 결합쇄를 주장하고 있다는 것이다. 헌트 토너와 상기 특허의 바람직한 비교실례는 후자는 상 전하에 의해 헌트 토너에서 발생된 불충분한 상질을 개량 했으며, 이러한 개량은 긴 결합쇄의 사용에 의해 이루어 진다는 것이다.

그러나, 상기 언급된 헌트 및 후지의 특허에서, 전하 유도제 화합물을 사용할때 이들 화합물은 토너입자에 물리적으로 흡착만 된다. 그러므로, 전하 유도제 화합물은 토너입자로부터 흡착되고 캐리어 액체로 다시 이동함으로써 토너의 효율성을 실질적으로 낮춘다는 것이다.

액체 토너에서 토너입자의 직경은 2.5 내지 25.0 미크론(미합중국 특허 제 3,900,412 호)의 범위에서부터 서브-미크론(sub-micron)의 범위(미합중국 특허 제 4,032,463 호, 제 4,081,391 호, 및 제 4,525,446 호)까지 변화하며, 뮐러(Muller)외 다수의 Research into the Electrokinetic Properties of Electrographic Liquid Developers, 물러외 다수의 IEEE Transactions on Industry Applications (제 1A-16 권, 페이지 771-776(1980))의 논문에서도 상기 범위와 유사하다. 종래기술의 0.1 내지 0.3 미크론 범위의 크기는 낮은 상 밀도를 제공하기 때문에 바람직하지 않다는 것이 미합중국 특허 제 4,032,463 호에 기술되어 있다.

캐리어 액체를 제거한후 실온에서 매끄러운 표면에 급속히 자기 정착하는 현상된 상을 제공하는 액체토너는 미합중국 특허 제 4,480,022 호 및 제 4,507,377 호에 기술되어 있다. 이러한 토너상들은 기재에 높은 접착력을 갖고 있으며, 분열이 다소 적은 것으로 알려져 있다.

본 발명은 단일분자에 중요한 많은 토너 특성을 결합한 비극성 캐리어 액체에서 중합체 분산액을 기초로 한 컬러 액체 현상제를 기술하고 있다. 분산된 입자는 그래프트 공중합체 입체 안정화제에 화학적으로 고착된 열가소성 수지 코어를 포함하고 있다. 이러한 계를 보편적으로 오르가노폴이라고 한다. 본 발명은 효과적인 토너 현상공정에 장래가 되는 캐리어 액체에 용해성인 불필요한 미온 부류의 도입없이 상기 오르가노폴 계를 제조할 수 있는 방법을 기술한다. 입자의 코어부는 광전도성 기재위로 전기영동적으로 용착된후 입자가 변형하여 실온에서 수지성 필름에 합체할 수 있도록 바람직 하게는 25°C 이하의 Tg 를 갖고 있다. 이러한 필름 형성 입자는 90% 트래핑(trapping) 이상으로 컬러의 연속 중첩에 유용한 것으로 밝혀졌다. 그결과, 단일 전사상 공정이 성취된다.

분산매질에 가용성 성분인 본 발명의 입자의 안정화제 부는 4.5 미만의 pKa 를 갖는 유기산 그룹을 함유한 공유적으로 결합된 잔기를 함유한 양친매성 공중합체이다. 이들 유기산 그룹의 작용은 4.5 이상의 pKa 를 갖는 유기산으로부터 유도된 금속 비누 화합물로 충분히 강한 화학 결합을 형성하여 음이온 교환 반응이 양친매성 공중합체로부터 탈산된 유기산 그룹(4.5 미만의 pKa)과 금속 비누 화합물에 의해 함유된 산 그룹(4.5 미만의 pKa)사이에 일어나게 하며, 이로인해 전하 유도 금속이 유기산(4.5 미만의 pKa)에 화학적으로 결합하여 토너입자로부터 전하 조절 화합물의 잇따른 흡착이 거의 일어나지 않거나, 또는 전혀 일어나지 않게 된다.

본 발명에 따른 토너 현상액의 화합물에 있어서, 최종적으로 분말화된 착색 물질은 상기 기술된 캐리어 액체(오르가노폴)내에서 중합체 분산액과 혼합되고, 안정한 혼합물을 얻기 위하여 고속 혼합기(예를들면, SilversonTM 혼합기)로 추가의 분산공정을 수행하게 된다. 오르가노폴 입자는 각각 개개의 착색 입자 주위에 응집하여, 작은 입자크기의 안정한 분산액을 제공하고, 오르가노폴은 결합된 입자에 전하 안정성, 분산 안정성, 및 필름 형성특성등과 같은 그 자신의 특성을 갖게된다.

간단히 말해서, 본 발명의 토너는 보편적으로 안료입자 보다 작은 평균 치수의 중합체 입자를 외부 표면에 갖는 안료입자를 포함하며, 상기 중합체 입자는 4.5 미만의 pKa 를 갖는 유기산 함유 잔기에 의해 중합성 입자의 표면에 화학적으로 결합된 4.5 미만의 pKa 를 갖는 유기산으로부터 유도된 양전하 미동 금속 비누 화합물을 갖는다. 본 발명의 수행시 중합성 입자는 액체, 겔 또는 고체 물질의 분명한 체적으로 한 정되어 있으며, 라텍스, 하이드로콜 또는 오르가노폴 제작등과 같은 각종 공지된 기술에 의해 제조될 수 있는 구성 또는 소적을 포함하고 있다.

헌트 특허(미합중국 특허 제 3,753,760 호, 제 3,900,412 호 및 제 3,991,226)에서 기술된 토너에서는 액체 토너 매질내에 수 ppm 의 3급 아민을 존재시키면, 토너가 금속 비누로 하전될때 특허 매우 높은 전도

도를 갖는 토너를 제조한다. 이것은 결상중에 토너를 유동시켜 상의 퇴화를 야기시킨다. 고 전도도는 액체내에서 이온 캐리어를 발생시키는 불포화 카복실산 그룹에 의해 3급 아민 그룹의 양자화로부터 유도된다. 3급 아민의 사용으로 야기되는 문제는 음으로 하전된 입자 또는 비-하전된 입자의 결과인 비결상면에서의 높은 백그라운드(background)이다. 글리시딜 그룹과 카복실 그룹의 에스테르화 반응은 보편적으로 오르가노졸을 제조하기 위한 반응 조건하에는 완결되지 않는다. 이러한 특허에서의 실례는 25% 내지 50% 사이의 카복실산 그룹이 에스테르화된다는 것을 나타낸다. 다시 말해서, 약 50 내지 75%의 카복실산이 아직도 분산매질내에 남는다. 라텍스를 제조하기 위한 분산 중합 반응도중에, 미반응된 불포화산은 입자의 코어부나 안정화제 중합체로, 또는 이 둘다 동시에 공중합할 수 있다. 또한, 3급 아민은 수소 추출에 의해 중합체 입자위로 결합될 수도 있다. 입자상의 카복실산의 존재 및 액상 매질중에 또는 입자상에 3급 아민의 존재로 인하여 음전하의 양호한 공급원인 입자상에 카복실 음이온이 형성될 수 있다.

이러한 문제점들은 3급 아민과는 다른 적합한 촉매의 사용을 통해, 또는 3급 아민과는 다른 촉매로 촉매 화될 수 있는 이외의 고착 부가물의 사용을 통해 본 발명의 토너로부터 제거된다.

미합중국 특허 제 4,618,557 호에서는 종래기술 (Hunt)의 토너의 불량한 성능을 고려하여 결합체에서 많은 탄소원자수에 대하여 기술하고 있다. 본 발명에서는 결합체 그룹에 의해 안정화 수지의 주쇄에 불포화 그룹을 결합시키기 위한 3급 아민 촉매의 사용이 헌트의 액체 토너 현상제의 불량한 성능에 대한 주 원인이 되는 것을 발견 하였다. 그러므로, 미합중국 특허 제 4,618,557 호의 액체 현상제는 청구된 긴 결합체 그룹의 사용보다는 3급 아민 촉매를 사용하지 않기 때문에 헌트의 특허에 비해 우수한 질의 상을 나타낸다고 알려져 있다. 그러나, 상기 특허에서는 본 발명과 관계된 어떠한 것에 대해서도 기술 하고 있지 않다.

본 발명에 따른 토너는 하기와 같은 이유에 대하여 미합중국 특허 제 4,618,557 호의 토너보다 우수하다 :

a) 미합중국 특허 제 4,618,557 호는 액체 토너에 대한 전하 유도제로서 지르코늄 나프테네이트를 이용한다. 금속 양이온은 분산된 입자위로 물리적으로 흡착된다. 이러한 방법은 일반적으로 입자로부터 금속 비누의 점진적인 흡착으로 인해 시간이 지남에 따른 전하 분해를 일으킨다. 본 발명에 따른 토너는 수지 입자에 화학적으로 부착된 금속 전하 조절체로 하전되기 때문에 전하 분해를 받지 않는다.

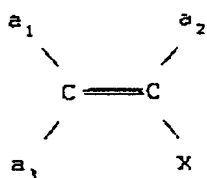
b) 미합중국 특허 제 4,618,557 호는 고착 반응에 대한 촉매로서 수은 아세테이트, 테트라부톡시 티탄, 또는 황산을 이용한다. 기재중의 일부는 독성이 있으므로 (수은 아세테이트등과 같은것), 토너로부터 제거되어야만 한다. 그러나, 상기 특허는 아세토니트릴 또는 에탄올 등과 같은 비용매로부터 침전시킴으로써 촉매를 제거하기 위한 연속단계를 이용한다. 이러한 용매들은 안정화 중합체에 트러핑될 수도 있으므로 제거하기가 매우 곤란 하다. 본 발명은 촉매 및 반응물을 선택적으로 선택하므로 정제단계가 필요없다.

미합중국 특허 제 4,579,803 호는 말레산중의 1/2 알킬아미드의 단량체를 포함한 공중합체를 기초로한 것이다. 카복실산 그룹은 유기염기 또는 금속 양이온으로 중화되거나, 또는 4 급 염을 형성하도록 반응된다. 말레산의 1/2 알킬아미드의 중합화는 숙신산의 1/2 알킬 아미드의 반복단위를 갖는 중합체를 제조하곤 한다. 금속원자의 모든 반대이온은 동일한 pKa 값의 카복실산 그룹으로부터 유도된다.

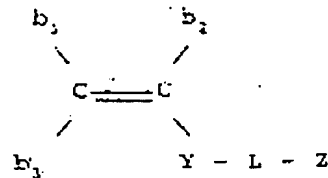
미합중국 특허 제 4,062,789 호는 전하 조절제의 분해를 방지하기 위하여 유기산 첨가제를 사용한 것을 제외하곤, 미합중국 특허 제 4,579,803 호와 유사한 말레산의 1/2 알킬아미드와 디이소부틸렌의 공중합체를 이용한다. 첨가제는 벤조산, 숙신산, 글로로아세트산 및 고급 지방족산으로부터 선택될 수도 있다. 물에 대한 이들 몇개의 산 첨가제의 pKa 값이 4.3 미만일지라도, 이들은 공유결합을 형성하기 위하여 화학 반응에 의해 중합체에 혼입되지 않는다.

미합중국 특허 제 3,772,199 호는 전하 조절제로서 1-하이드록시알킬-2-고급알킬-2-이미다졸린의 용해성 유기염기를 갖는 말레산의 1/2 알킬아미드 및 디이소부틸렌의 공중합체를 이용한다. 상기 특허는 이들 공중합체와 금속염의 사용에 대해서는 언급되어 있지 않다.

미합중국 특허 제 4,665,002 호는 토너입자의 성능을 향상시키기 위해서 일정한 입자크기의 중합성 그레인(grain)을 이용하고 있다. 상기 문헌의 수지 분산액은 액체 캐리어에는 용해성이지만, 액체 캐리어에 용해성인 분산 안정화 수지의 존재하에 중합시에는 불용해성인 단량체 A 를 중합함으로써 제조된다. 안정화제 수지는 하기에 나타난 일반식(I) 및 (II)의 공중합체이다:



(I)



(II)

상기식에서,

X, Y 는 이종원자, -O-, -S-, CO-, CO₂-, SO₂-, CO₂-,

-OCO-, -CONH-, -CNR₂ 이고,

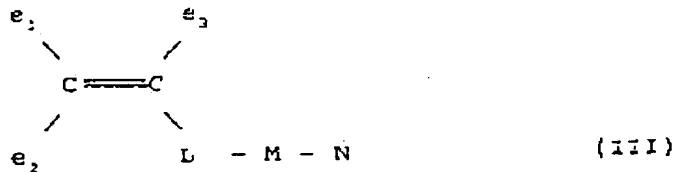
R₂ 는 -NH-CO-NH- 이 때 ,

L 은 $-(CH_2)_n$ (여기서, n 은 1 내지 6 임)이고,

Z 는 $-COOH$, 에폭시, $-COCl$, NH_2 , $-NCO$, $-NHR$ 이며,

R_1 은 $-(CH_2)_n-CH_3$ (여기서, n 은 4 내지 19 임)이다.

화합물(I)은 안정화 중합체의 가용성 성분이고, 화합물(II)는 단량체 A 의 불용해성 성분을 고착시키기 위해 불포화 그룹을 그라프팅(grafting)하는데 사용된다. Z 가 $-COOH$ 일때, 그것은 글리시딜 그룹 또는 아미노 그룹과 반응하여 고착 성분을 제공하기도 한다. 따라서, 안정화 중합체는 유리 카복실산 그룹을 갖지 않다, 단량체 A 는 이타콘산 무수물, 말레산 무수물, 또는 하기 일반식(III)의 화합물로부터 선택된다:



상기식에서,

L 은 $-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-$ 이고

M 은 $-CO_2-$, $-OCO-$, $-O-$ 이며,

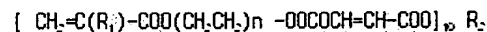
N 은 하이드로카빌 그룹이다.

단량체 A 는 입자(코어)의 불용해성 부분을 제조 하는데 사용된다. 일반식(III)의 화합물의 L, M, N 의 결합은 말단 카복실 그룹을 갖는 화합물을 생성시키지 않는다. 더우기, 불용해성 코어에서 혼입된 산 무수물은 금속 비누와 교환할 수 있는 유리산 그룹을 발생시키는 연속반응에 사용되지 않는다.

미합중국 특허 제 4,690,881 호는 폴산, 휴메이트 또는 폴산 유도체 및 에틸렌-비닐아세테이트의 공중합체로 피복되는 안료 입자를 사용한다. 피복된 입자는 추가로 수지성 공중합체에 분산된다. 상기 특허의 실시예 3 및 4 는 수지성 공중합체의 일부로서 이타콘산 및 푸마르산의 혼입을 나타내고 있다. 그러나, 상기 특허는 이들 수지성 공중합체와 전하 조절제로서의 금속 비누를 사용하지 않는다. 본 발명은 4.5 미상의 pK_a 값을 갖는 지방산으로부터 유도된 카복실 음이온을 가진 금속 비누와 4.5 미만의 pK_a 값을 갖는 카복실산 그룹의 이온교환을 기초로한 것이다.

미합중국 특허 제 4,618,557 호는 안정화제 전구체의 말단 $-COOH$ 가 촉매의 존재하에 비닐아세테이트와 반응하여 그라프트 공중합체 안정화제를 제조하는 것을 제외하곤, 미합중국 특허 제 4,665,002 호의 동일한 화학기술을 기초로 하고 있다. 다시, 금속 비누와 교환하는 안정화제 중합체에는 유용가능한 $-COOH$ 그룹이 부족 되지 않는다.

미합중국 특허 제 4,634,651 호는 지방 알코올의 불포화 에스테르의 단량체와 하기 일반식의 단량체와의 현탁 중합화에 의해 제조된 비수용성 수지 분산액을 이용 한다:



상기식에서,

R_1 는 H, Na, K, Li, Ca, Al, CO, Mn, Mg 이다.

상기 단량체는 적어도 2 개의 불포화 부위를 갖고 있다. 2 개의 이중결합은 높은 가교결합 중합성 입자를 유도하는 유리 라디칼 중합에 동등하게 참여한다. 결과의 현탁된 입자는 캐리어 액체에 완전히 불용해성 이다. 그 결과, 카복실산 그룹은 금속 비누와 교환하는 캐리어 액체에 유용하지 않다. 더우기, 금속원자의 모든 반대 이온은 불용해성 현탁 중합체 입자의 일부이다. 그러므로, 금속 양이온 또는 카복실레이트 음이온의 해리는 무시할 수 있다. 본 발명의 카복실산 그룹은 분산된 입자의 용해성 성분의 일부이므로, 지방산으로부터 유도된 금속 비누와 쉽게 교환할 수 있으며, 금속 비누의 비치환된 카복실 음이온은 입자 상에서 높은 양전하를 제공하기 위하여 캐리어 액체에 대한 용해도를 제공한다.

미합중국 특허 제 4,634,651 호의 실시예 3, 4 및 6 은 음으로 하전된 중합체와 같은 중합체 입자를 나타내고 있으며, 실시예 5 및 7 은 중합체 입자가 양으로 하전된다는 것을 나타내고 있다. 이들 실시예의 전하 결과는 이들 토너의 극성이 예측가능하지 않다는 것을 나타낸다. 본 발명의 수지성 염은 단지 양으로 하전된 액체 현상제만 생성한다. 본 발명에서, 금속 양이온은 2 개 형태의 유기산 음이온을 지니는데, 그 하나는 중합성 입자에 결합된 다른 불용해성 카복실 음이온 보다 높은 pK_a 값을 갖는 지방산의 용해성 카복실레이트 음이온으로부터 유도된다. 미합중국 특허 제 4,634,651 호에서 금속 양이온에 결합된 모든 음이온은 하나의 형태로 되어 있으며, 불용해성 중합성 산 그룹으로부터 유도된다. 미소한 해리도 일어나지 않는다.

보편적으로 시판하고 있는 액체 토너는 결합제 및 전하 조절제와 함께 탄화수소 액체내에서 안료 또는 염료의 분산액을 구성하고 있다. 결합제는 액체계에 용해성인 수지 물질 또는 불용해성인 중합체 분산액일 수도 있다. 전하 조절제는 보편적으로 양전하 토너에 대한 중금속 비누이거나, 또는 음전하 토너에 대한 OLOA 등과 같은 아민 그룹을 함유한 올리고머이다. 이들 금속 비누의 실례는 3,5-디아소프로필살리실산의 Al, Zn, Cr 및 Ca 염; 및 옥타논산등과 같은 지방산의 Al, Cr, Zn, Ca, Co, Fe, Mn, V 및 Sn 염이다. 전

형적으로는 매우 작은양, 즉, 0.01 내지 0.1 중량/부피%의 전하 조절제가 액체 토너에 사용된다. 그러나, 상기 금속 비누로 하전된 토너의 전도도 및 이동도 측정은 1 주 내지 3 주 이내에 전도도를 측정 한 것에서 유도된 바와같이 전하/질량 비율의 감소를 나타냈다. 예를들면, 이소파르(Isopar)TM 6LH의 폴리 비닐 아세테이트의 중합체 분산액으로 안정화되고 Al(3,5-디이소 프로필살리실레이트), 로 하전된 퀴나크 리돈(quinacridone) 안료로 제조된 토너는 이소파르TM 6 로 0.3 중량 %의 농도로 순수하게 희석했을때 $3 \times 10^{-11} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 의 전도도를 나타냈다. 2 주동안 방치하자, 전도도는 $0.2 \times 10^{-11} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 로 떨어졌다. 또한, 이러한 토너는 동일한 제형의 또다른 시안 토너를 중첩시키지 않았다.

그러므로, 종래기술의 액체 토너는 컬러 프루핑에 대한 양질의 숫자 결상계를 제조하는데 사용하기에는 바람직하지 않다. 이러한 토너와 관련되어 일어나는 주문제점중의 하나는 발생된 상을 변형시키는, 결상 도중의 토너의 유동이다. 또다른 문제점은 시간의 경과에 따른 수지성 결합제 및 하전 유도제의 흡착이다. 결국, 시판하고 있는 토너는 단일 전사 공정에 의한 다색 중첩 프린팅에서 사용하는데 적합하지 않다.

본 발명은 $10^{-11} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 저항력 및 3.5 미만의 유전 상수를 갖는 전기 절연 캐리어 액체; 착색제(안료); 및 이온 교환에 의해 유기 염종의 적어도 하나의 음이온을 치환할 수 있는, 4.5 미만의 pKa 값을 갖는 유기산 그룹을 함유한 화학적으로 결합된 잔기를 갖는 전하 조절 수지성 중합체를 포함한 액체 전자사진 현상제를 제공한다. 염의 양이온은 하나이상의 원자기를 갖는 금속원자로부터 유도되며, 음이온은 물내에서 4.5 이상의 pKa 측정치를 갖는 산 화합물로부터 유도된다. 본 발명으로 사용하는데 바람직한 금속염은 캐리어 액체등과 같은 비극성 용매에 양호한 용해도를 가지며, 4.5 이상, 바람직하게는 4.6 내지 4.9 범위의 pKa를 갖는 유기 지방산으로부터 선택 된다.

수지성 중합체의 산 그룹은 4.5 미만, 바람직하게는 1 내지 4.25의 pKa 및 비극성 용매에서 낮은 용해도를 갖는 에틸렌형 불포화 산 화합물로부터 선택된다. 전하조절 수지성 중합체는 캐리어 액체등과 같은 비 극성 용매 내에서 금속 비누와, 펜던트 산 그룹을 함유한 수지성 중합체를 혼합함으로써 제조된다. 두개의 성분의 혼합시, 이온 교환은 수지성 중합체의 펜던트 산 화합물에 의해서 적어도 하나의 음이온으로 금속 염으로부터 적어도 하나의 음이온을 치환하여 2 개 형태의 음이온을 갖는 중합성 염을 형성함으로써 일어난다. 하나의 형태는 용해성 금속염으로부터 유도되며, 다른 하나의 형태는 두개의 형태의 음이온을 갖는 중합체성 염으로부터 유도된다. 캐리어 액체 용매에서 두개의 형태의 음이온의 미소 해리로 인 해, 금속 양이온이 중합체성 잔기에 결합되고 금속염으로부터 유도된 용해성 비중합체성 음이온으로부터 해리되는 중합체성 수지염이 제조된다. 혼합된 금속 양이온은 수지상 중합성 입자상에 영구한 양전하를 부여한다.

금속 비누 그룹이 음이온 교환 반응을 통해 입자의 중합체성 잔기에 화학적으로 결합되는, 비극성 캐리어 액체에서 착색제 및 중합체로부터 제제된 액체 토너는 컬러프루핑에 대하여 양질의 상을 제공한다. 본 발명의 토너는 다음과 같은 성질을 특징으로 한다:

1. 입자로부터 흡착되지 않은 전하 유도제로 분산된 입자를 하전한다.
2. 중합성 라텍스 입자는 주위온도에서 필름-형성에 의해 정착하여 오우버프린팅(overprinting)을 용이하게 한다.
3. 분산된 입자는 침전에 안정한 토너에 존재 한다.
4. 토너는 높은 전기 이동도를 나타낸다.
5. 최종상에서의 토너는 높은 광학 밀도를 제공하며, 또한 토너(특히 미립자 형태)도 높은 광학 밀도를 나타낸다.
6. 가이온 부류와는 대조적으로 토너 입자 그 자체로 높은 비율의 전도도가 유도된다.

본 발명은 종래 토너의 많은 결점을 보완하는 신규의 토너를 제공한다.

토너입자의 성분은 캐리어 액체에 불용해성인 코어, 용해성분 및 4.5 미만의 pKa를 갖는 유기산 그룹을 함유한 펜던트 잔기를 함유한 안정화제, 펜던트 유기산 그룹에 화학적으로 결합된 4.5 이상의 pKa 값을 갖는 전하 유도제 금속 비누 화합물, 및 착색제로 구성되어 있다. 이러한 것들은 하기에 상세히 기술되어 있다.

코어

코어는 중합체 분산액의 분산상이다. 이것은 25°C 미만의 Tg를 갖는 것이 바람직한 열가소성 라텍스 중합체로 제조되었으며, 액체 토너 캐리어 액체에 불용해성 이거나, 또는 거의 불용해성이다. 코어 중합체는 안정화제 단량체로 공중합화하여 동일 반응계에서 제조된다. 본문에서, 실질적으로 불용해성이란 캐리어 액체에 다소소량의 용해도를 갖고 있을지라도 용액과는 대조적으로 캐리어 액체에 분산액을 형성할 수 있는 열가소성 라텍스 중합체성 입자를 말하며, 후자의 경우는 본 발명의 범위밖에 있다. 코어에 적합한 단량체는 당해 기술분야에 숙련인이라면 누구나 쉽게 알 수 있는 것으로서, 메틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 및 비닐아세테이트를 들 수 있다. 실질적으로 불용해성인 라텍스 입자는 1:1의 입자/분산제 비율로 분산제에서 6 달동안 용해하지 않고 분산액 (25 중량% 이상)으로서 남아 있다.

25°C 미만의 Tg를 갖는 것이 바람직한 라텍스 중합체를 사용하는 이유는 이러한 라텍스가 실온에서 수지성 필름으로 합체할 수 있기 때문이다. 본 발명에 따라서, 토너의 오우버프린팅 용량은 전기영동적으로 용착된 토너입자의 공기 건조 사이클중에 수지성 필름으로 변형하여 합체하는 라텍스 중합체 입자의 능력에 관계된다. 합체입자는 정전기 잠상이 결상 사이클도중에 방전하여 또다른 상에 오우버프린트되게 한다. 다른 한편으로, 종래기술의 비합체 입자는 광학수용체상에서 공기 건조된 후에도 미물의 모양을 유지하고 있다. 이때, 접촉점은 균질 또는 연속 필름 형성 라텍스와 비교하여 거의 존재하지 않고, 그 결과 전하의 일부는 용화되지 않은 입자상에 남아 있어 인접 토너를 반발시킨다. 더우기, 25°C 이상의 Tg를

같은 코어의 라텍스로 제조된 토너층은 안정화제/코어 비율이 매우 충분하면, 실온에서 필름으로 합체될 수도 있다. 그러므로, 20 내지 80중량% 범위의 안정화제/(코어+안정화제)를 선택하면, 상용하는 25°C 내지 105°C 범위의 코어 Tg 값으로 실온에서의 합체를 얻을 수 있다. 25°C 미만의 코어 Tg에 의한 안정화제/(코어+안정화제) 비율의 바람직한 범위는 10 내지 40중량%이다.

현상시 본 발명에 따라서 제조된 컬러 액체 토너는 입사광을 전송하는 투명한 필름을 형성하며, 그 결과 광전도체층의 방전을 허락하는 반면에, 비합체 입자는 입사광의 일부를 산란시킨다. 그러므로, 비합체된 토너입자는 연속적인 노출에 대한 광전도체의 감광성이 감소하게 되어 오우버프린팅 상을 간섭시킨다.

본 발명의 토너는 대부분 시판하고 있는 물질에 보다 낮은 Tg 값을 갖고 있다. 이로 인해 본 발명의 토너는 실온에서도 필름을 형성할 수 있다. 어떤 특정 건조 처리 또는 가열요소가 장치에 존재하는 것이 반드시 필요한 것은 아니다. 표준 실온(19 내지 20°C)은 필름 형성을 가능케하는데 충분하며, 조작도중에 특수 가열요소 없이도 고온(예를들면, 25 내지 40°C)으로 되려는 경향이 있는 장치의 주위 내부온도는 토너가 필름을 형성시키는데 충분하다. 그러므로, 토닝 스테이션(toning station)에서 40°C 이하의 내부 온도로 장치의 조작이 가능하며, 용화조작이 일상적으로 필요한 경우에도 즉시로 가능하다.

안정화제

안정화제는 적어도 2 개의 공단량체의 중합반응에 의해 제조된 공중합체이다. 이러한 공단량체들은 고착 그룹, 유기산 그룹 및 용해그룹을 함유한 것들로부터 선택될 수 있다. 고착그룹은 추가로 그래프트 공중합체 안정화제를 형성하기 위하여 에틸렌형 불포화 화합물의 작용성 그룹과 반응된다. 고착그룹의 에틸렌형 불포화 잔기는 안정한 중합체 분산액을 형성하기 위하여 유기매질내에서 코어 단량체와 연속 공중합 반응하는데 사용될 수 있다. 제조된 안정화제는 주로 연속상에 용해성인 하나의 중합성 성분 및 연속상에 불용해성인 또다른 성분을 제공하는 두개의 중합체성 성분으로 구성된다. 용해성 성분은 안정화제를 준비물로 구성한다. 그의 작용은 입자의 표면을 완전히 덮고 있는 친액성 층을 제공하는데 있다. 그것은 입체적으로 안정화된 콜로이드 분산액을 성취하기 위하여 입자가 서로 접근하는 것을 방지함으로써 응집에 대한 분산액의 안정화에 대하여 신뢰성이 있다. 고착 및 유기산 그룹은 불용해성 성분을 구성하고 있으며, 이들은 분산제중의 준비물로 나타나 있다. 고착그룹의 작용은 입자의 코어부와 입체 안정화제의 용해성 성분 사이에 공유결합을 제공하는데 있다. 유기산 그룹의 작용은 입자상에서 영구한 양전하를 부여하기 위하여 적어도 하나의 음이온을 금속염으로부터 치환시키는데 있다.

비람작한 작용성 그룹을 함유한 안정화제의 공단량체

1. 고착그룹을 함유하는 단량체:

a) 하이드록시, 아미노, 또는 메르캅탄 그룹을 함유한

불포화 친핵성 물질과 알케닐아즈락톤의 부가물;

2-하이드록시에틸메타크릴레이트

3-하이드록시프로필메타크릴레이트

2-하이드록시에틸아크릴레이트

펜타에리트리톨 트리아크릴레이트

4-하이드록시부틸비닐에테르

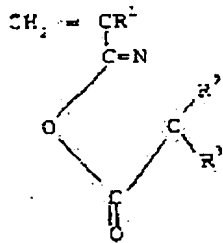
9-옥타데센-1-올

신나밀 알코올

알릴 메르캅탄

메트알릴아민

아즈락톤은 일반적으로 다음과 같은 일반식의 2-알케닐-4,4-디알킬아즈락톤일 수 있다:



상기식에서,

R₁은 H 또는 C, 내지 C₆ 알킬, 바람직하게는

C₆알킬이며,

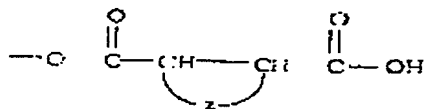
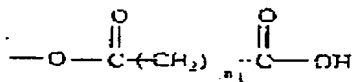
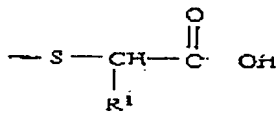
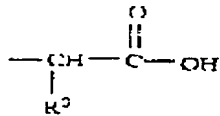
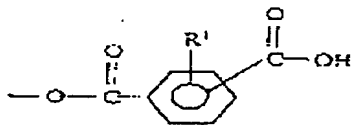
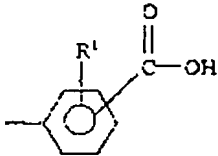
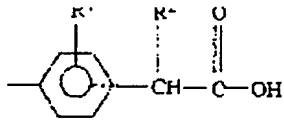
R₂ 및 R₃는 독립적으로 저급 C, 내지 C₆ 알킬

이다.

b) 아크릴산 또는 메타크릴산과 글리시딜메타크릴레이트 공단량체의 부가물;

c) 알릴메타크릴레이트.

2. 4.5 미만의 pKa 값을 가지며, 안정화제로부터 측쇄 결합된 유기 잔기에 함유되고, 안정화제의 핵에 함유된 탄소 또는 질소등과 같은 원자에 화학적으로 결합된 유기산 그룹의 실례로는 하기 일반식으로 표시되는 유기산 작용성 그룹을 들 수 있지만, 이로써 제한 되지는 않는다:



상기식에서,

R₁ 및 R₂ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 할로겐,

하이드록시, 알콕시, 니트릴, 아미도,

카복실, 니트로, 티오닐, 페녹시, 설편,

헤테로사이클릭, 설페닐, 메르캅토 또는

카보닐을 나타내며...

R₃ 는 니트로, 니트릴, 할로겐, 및 카보닐로부터

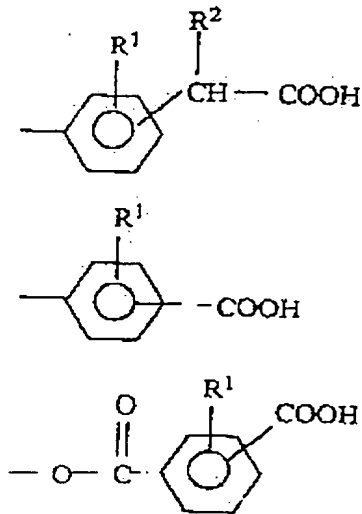
선택된 전자 흡인성 그룹이고;

n_1 은 1 내지 3 의 정수이며;

z 는 $-(CH_2)_z-$ 이며;

n_2 는 1 내 지 5의 정수이다.

유기산 작용성 그룹은 하기 일반식으로 표시되는 것이 가장 바람직하다:



상기식에서,

R_1 및 R_2 는 독립적으로 수소, 메틸 또는 하이드록시

이다.

안정화제로부터 축쇄로 결합되어 있으며, 4.5 미만의 pK_a 를 갖는 유기산 그룹을 함유한 단량체의 비제한 적 실례는 다음과 같다:

이타콘산,

4-비닐벤조산,

2-메타크릴로일옥시에틸 하이드로겐 프탈레이트,

모노-(2-메타크릴로일옥시에틸)-숙신산,

2-설포에틸메타크릴레이트,

4-메타크릴아미도벤조산,

설포에틸메타크릴아미드,

3. 가용성 그룹을 함유한 단량체 또는 중합체.

그 실례로는 라우릴 메타크릴레이트, 옥타데실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실

아크릴레이트, 폴리 (12-하이드록시스테아르산), PS 429 (Petrarch Systems,

Inc. 사제로서 0.5 내지 0.6 몰% 메타크릴옥시프로필메틸 그룹을 가지며 말단 트리메틸실록시를 갖는 폴 리디메틸실록산)을 들 수 있다.

부가물 반응

촉매

본 발명에서, 공중합성 안정화제의 제조 및 연속적으로 코어와 안정화제의 분산된 공중합체의 제조는 캐리어 액체에서 불필요한 이온 부류가 발생되지 않는 촉매를 사용하는 조건하에 수행된다. 일반적으로, 산성 촉매가 사용되며, 사용될 수 있는 적합한 촉매의 실례는 다음과 같다:

- 스테아릴산 포스페이트
- 메탄설폰산
- 치환된 또는 비치환된 p-톨루엔 설폰산
- 디부틸 주석 산화물
- 할슘 비누, 예를들면, 나프테네이트, 옥타노

에이트

- 2-에틸헥사노에이트
- 크롬 비누, 예를들면, 나프테네이트, 옥타노

에이트

- 트리페닐포스핀
- 트리페닐안티몬
- 디부틸 포스페이트

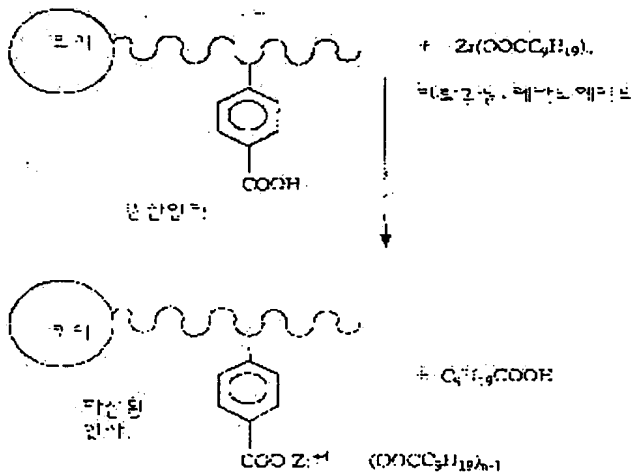
알릴메타크릴레이트를 고착시키기에는 바람직한 촉매는 과산화 벤조일등과 같은 유리 라디칼 과산화물 개시제이다.

금속 비누

전하 조절제로서 사용된 금속 비누는 하나이상의 원자가를 갖는 금속 및 4.5 이상의 pKa 값을 갖는 유기산 화합물로부터 유도되어야 한다. 금속염은 안정화제의 펜던트산 그룹과 반응하기 위하여 캐리어 액체에 완전히 용해성이 있어야 한다. 바람직한 금속 비누로는 Al, Ca, Co, Cr, Fe, Zn 및 Zr 의 그룹으로부터 선택된 금속을 갖는 지방산의 염을 들 수 있다. 바람직한 금속 비누의 실례는 지르코늄 네오데카노에이트 (Mooney Co 제, 12 중량%의 금속함량을 함유)이다.

금속 비누와 반대이온 교환:

산 그룹을 함유한 수지 분산액의 반응을, 대표적인 실례로서 펜던트 벤조산 그룹을 함유한 안정화제를 사용한, 하기 식으로 나타내었다.



상기식에서,

n은 2,3 또는 4 를 나타낸다.

입자의 가용성 중합체성 성분에 결합된 펜던트산 그룹을 갖는 중합체 분산액은 분산된 입자의 표면에 화학적으로 결합된 중합체성 금속염을 형성하기 위하여 지방족 탄화수소 액체에서 중금속의 비누와 반응하는 것으로 밝혀졌다.

착색제

다양한 안료 및 염료도 사용할 수 있다. 단지 그 기준은 이들이 캐리어 액체에 불용해성이며, 약 1 미크론 이하의 입경에서 분산될 수 있어야 한다는 것이다. 바람직한 안료의 실례로는

선페스트 마젠타(Sunfast magenta),
 선페스트 블루우(1282),
 벤지딘 옐로우(Benzidine yellow, All Sun Co.),
 퀴나크리돈(Quinacridone),
 카본 블랙(Raven 1250),
 카본 블랙(Regal 300),
 페릴렌 그린(Perlene Green)

액체 토너 전도도

액체 토너의 전도도는 전자사진상을 형성할시 토너의 유효도의 척도로서 당해 기술분야에 널리 공지되어 있다. 미합중국 특허 제 3,890,240 호에서는 $1.0 \times 10^{-12} \Omega/\text{cm}$ 내지 $10.0 \times 10^{-1} \Omega/\text{cm}$ 의 값의 범위가 유리한 것으로 기재되어 있다. 높은 전도도는 일반적으로 토너입자상에서 전하의 비효율적인 흡착을 나타내며, 현상중에 전류 밀도와 용착된 토너사이의 관계는 낮은 것으로 볼 수 있다. 저전도도는 토너입자를 거의 하전시키지 않거나, 또는 전혀 하전시키지 않으며, 현상속도가 매우 낮은 경향이 있다. 각각의 입자와 관계되는 충분한 전하를 확보하기 위하여 전하 유도제 화합물을 사용하는 것은 보편적인 일이다. 최근, 전하 유도제를 사용해도 캐리어 액체에서 용액중 하전된 부류상에는 불필요한 전하가 위치될 수 있다는 것을 알게 되었다. 이러한 전하는 현상시 비효율, 불안정성 및 비정조도를 발생시킨다.

토너입자에 전하를 한정시키면 미를 입자에서 전하가 액체중으로 실질적으로 이동하지 않으며, 액체로부터 다른 불필요한 전하 잔기를 배제시키면 실질적인 개선을 제공한다. 필요한 성질을 측정하고자, 본 출원인은 액체 토너에 나타나는 캐리어 액체의 전도도와 대체로 액체 토너의 전도도 사이의 비율을 이용하고 있다. 이러한 비율은 0.6 미만, 바람직하게는 0.4 미만 및 가장 바람직하게는 0.3 미만이어야 한다. 종래기술의 토너는 시험결과 상기 수치보다 훨씬 큰 0.95 의 영역인 것으로 나타났다.

캐리어 액체

본 발명의 액체 토너에 사용되는 캐리어 액체는 최소한 $10^{-11} \Omega\text{-cm}$, 바람직하게는 최소한 $10^{-8} \Omega\text{-cm}$ 의 저항력, 3.5 미만이 유전상수, 및 140°C 내지 220°C 범위의 비등점을 갖는 비극성 액체, 바람직하게는 탄화수소로부터 선택된다. 헥산, 사이클로헥산, 미소-옥탄, 헵탄 및 미소도데칸등과 같은 지방족 탄화수소, 및 미소파르™ 6, H, K 및 L(Exxon Chemical Company)등과 같은 시판하고 있는 혼합물이 적합하다. 그러나, 방향족 탄화수소, 플루오로카본 및 실리콘 오일도 사용할 수 있다.

다음의 비제한 실시예는 추가로 본 발명을 입증하고 있다.

(실시예)

4.5 미만의 pKa 값을 갖는 산그룹을 함유한 전하조절 수지성 분산액의 제조

1. 4.2의 pKa를 갖는 비닐벤조산(VBA)의 이용

A. 비닐벤조산(VBA)을 함유한 안정화제의 제조

온도계, 및 N_2 원에 연결된 환류 냉각기로 장치된 500ml의 2 구 플라스크에 3.5g의 4-비닐벤조산(Aldrich chemical Co.), 3g의 알릴 메타크릴레이트, 150ml의 테트라하이드로푸란 및 150ml의 에틸아세테이트의 혼합물을 도입시키고, 벤조산 화합물을 용해시키기 위하여 그 혼합물을 교반한 다음, 93.5g의 라우릴 메타크릴레이트를 첨가하였다. 그 플라스크를 N_2 로 정화시키고, 10분 동안 70°C 에서 가열하였다. 그 플라스크를 N_2 로 다시 정화하고, 1g의 2,2-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 한번에 모두 첨가한 다음, N_2 블랭킷(blanket)하에 70°C 에서 가열하였다. 이것을 8 시간동안 지속시키고, 결과의 중합성 용액을 실온으로 냉각시킨 다음, 미소파르™ 6로 상기 용액 체적의 두배로 희석하고, 여과하여 불용해성 물질(여과 페이퍼 상에 남아 있는 VBA 산의 균질 중합체 약 125mg)을 제거하였다. 투명한 여과된 중합성 용액을 미소파르™ 6로 추가로 희석하여 4.1%로 만들고, 약 500ml의 증류물을 수용 플라스크에 수집할때까지 감압하에 증류하였다. 그 증류물은 주로 에틸아세테이트, 테트라 하이드로푸란 및 미소파르™ 6이다.

B. VBA를 함유한 수지성 분산액의 제조

상기 1A의 안정화제 용액을 15 분간 N_2 하에 80°C 로 가열하고, 10 분간 질소로 정화한후, 10g의 에틸아세테이트와 2g의 과산화벤조일을 첨가하고, 3시간동안 연속적으로 N_2 하에 80°C 에서 가열하였다. 그 용액을 70°C 로 냉각하고, 190g의 에틸아크릴레이트를 첨가하여 1.5g의 AIBN을 함유케하였다. 그 중합 혼합물을 20 시간 동안 N_2 하에 70°C 에서 가열하고, 감압하에 용매의 일부를 증류시킴으로써 15 w/w %로 농축된 백색 수지 분산액을 얻었다. 입자의 입자크기는 $205\text{nm} \pm 50\text{nm}$ 의 범위이다. 쿨터(Coulter) N, 서브 마이크론 입자크기 분석기를 입자 크기를 측정하기 위하여 사용하였다.

2. pKa 3를 갖는 2-메타크릴로일옥시메틸 수소 프탈레이트(MPH)의 이용

A. MPH를 함유한 그래프트안정화제 전구체의 제조

온도계, 및 질소원에 연결된 환류 냉각기가 장치된 500ml의 2구 플라스크에 6g의 MPH, 2g의 2-비닐-4,4-디메틸아작락톤(VDM) (Journal of Polymer Science, Poly Chem. Ed., 제 22 권, No. 5, 1984년 5월, 페이지 1179 내지 1186), 92g의 라우릴 메타크릴레이트 및 200g의 에틸 아세테이트의 혼합물을 도입시키고,

그 플라스크를 질소로 정화하고, 15 분간 70°C 에서 가열하였다. 질소로 정화한후, 1g의 AIBN 을 한번에 가하고, 70°C 에서 가열을 8 시간동안 지속시켰다. 투명한 중합성 용액이 얻어졌으며, 중합성 용액의 전조필름의 IR스펙트럼은 5.4 마이크로에서 아즈락톤 카보닐을 나타냈다.

B. NIP를 함유한 그래프트 공중합체 안정화제의 제조:

2-하이드록시에틸메타크릴레이트(HEMA)와 상기 2A의 반응

에틸 아세테이트를 이소파르™ G 로 상기 2A 의 중합성 용액으로부터 치환시키며, 이때 치환은 동일한 체적의 이소파르™ G 로 2A 를 희석시키고, 감압하에 에틸 아세테이트를 증류시켜 수행하였다. 이소파르™ G 내의 투명한 안정화제 용액에 3g 의 HEMA 및 0.2g 의 도데실벤젠 설폰산(DBSA)을 첨가하고, 그 혼합물을 하룻밤동안 실온에서 교반하였다. 중합체성 용액의 전조 필름의 IR 스펙트럼은 HEMA와 아즈락톤과의 반응의 완결을 나타내는 아즈락톤 카보닐 피이크의 사라짐을 나타냈다.

C. NIP를 함유한 수지성 분산액의 제조

상기 2B 의 안정화제 용액을 이소파르™ G 로 3.6g 로 희석하고, 15 분간 70°C에서 질소 블랭킷하에 가열 하였다. 질소로 정화한후, 3.5g 의 AIBN 을 함유한 22g 의 에틸 아크릴레이트의 용액을 첨가하고, 교반된 분산 중합혼합물을 20 분간 질소 분위기하에 70°C 에서 가열하였다. 감압하에 증류시킴으로써 15 중량 % 로 농축된 백색 수지 분산액을 얻었다. 입자크기 분석은 수득된 수지 분산액의 입자크기 범위가 135nm ± 29nm 인 것으로 나타났다.

3. 4.2 이하의 pKa 값을 갖는 모노-(2-메타크릴로일옥시메틸)-숙신산(MSA)의 이용

A. MSA를 함유한 그래프트 안정화제 전구체의 제조

온도계 및 질소원에 연결된 환류 냉각기가 장치된 500ml의 2 구 플라스크에 5g 의 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 95g 의 라우릴 메타크릴레이트 및 240g 의 에틸아세테이트의 혼합물을 도입시키고, 그 용액을 질소 블랭킷하에 15 분간 70°C 에서 가열하고, N₂ 로 정화한후, 1g 의 AIBN 을 상기 용액에 첨가하고, 8 시간동안 70°C 에서 교반하면서 중합반응을 진행하였다. 에틸 아세테이트를 감압하에 증류시켜 이소파르™ G 로 치환하였다.

B. 숙신산 무수물과 상기 3A의 하이드록시 그룹과의 반응

수득된 상기 3A 의 중합체 용액에 4g 의 숙신산 무수물, 200mg 의 p-톨루엔 설폰산 모노하이드레이트 및 50ml 의 톨루엔을 첨가하였다. 그다음, 교반된 반응 혼합물을 5 시간동안 125°C 에서 반응시키고, 실온으로 냉각한 다음, 여과하여 미반응된 숙신산 무수물을 제거 하였다. 과잉의 미반응된 숙신산 무수물에 상응하는 0.35g 의 고체가 수집되었다. 바로 투명한 여과된 중합체 용액을 반응 플라스크에 회수하였다.

C. 글리시딜 메타크릴레이트(GMA)와 3B의 숙신산 그룹의 분획과의 반응에 의한 그래프트 공중합체 안정화제의 제조

상기 3B 의 중합체 용액에 100mg 의 p-톨루엔 설폰산, 2g의 글리시딜메타크릴레이트 및 25mg 의 하이드로퀴논을 첨가하고, 그 반응 혼합물을 15 시간동안 115°C 에서교반하였다. 산기는 GMA 약 70% 가 반응한 것으로 나타났다.

D. 모노-일일숙신산 그룹을 함유한 수지성 분산액의 제조

상기 2B 대신에 3C 의 안정화제를 사용한 것을 제외하고, 본 실시예의 수지 분산액을 상기 실시예 2C 의 방법에 따라서 제조하였다. 수지성 분산액은 14.8% 의 고체 함량으로 159nm±45nm 의 입자크기를 갖고 있다.

4. 1.0 미만의 pKa를 갖는 2-설폰에틸메타크릴레이트(SEM)의 이용

A. SEM을 함유한 안정화제의 제조

온도계 및 질소원에 연결된 환류 냉각기로 장치된 500ml의 2 구 플라스크에 4.5g 의 2-설폰에틸메타크릴레이트(Dow Chemical Co), 3g의 일릴 메타크릴레이트, 92.5g의 라우릴 메타크릴레이트 및 240g 의 에틸 아세테이트의 혼합물을 도입하였다. 반응 혼합물을 70°C에서 가열하고, 그 플라스크를 질소로 정화하였다. 그 다음, 1g 의 AIBN 을 첨가하고, 70°C 에서의 가열을 질소 블랭킷하에 8 시간동안 지속 시켰다. 투명하고 미소하게 호박색인 중합성 용액이 얻어졌다. 수득된 중합성 용액을 이소파르™ G 4g 로 희석하고, 약 400ml 의 증류물이 수용 플라스크에 수집될때까지 감압하에 증류 하였다.

B. SEM을 함유한 수지성 분산액의 제조

실시에 1A 의 안정화제 대신에 상기 4A 의 안정화제를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1B 의 방법을 반복하였다. 감압하에 용매의 일부를 증류 시킴으로써 15 중량% 로 농축된 미소하게 착색된 수지 분산액이 얻어졌다. 수득된 생성물의 입자크기는 201nm±31nm 의 범위이다.

5. 비교 실시예

본 실시예는 4.5 이상의 pKa 값을 갖는 펜던트 유기산 그룹을 함유한 본 발명이 아닌(비 발명) 수지성 분산액의 제조를 나타내고 있다.

A. 12-하이드록시스테아르산으로부터 유도된 산그룹을 함유한 비-발명 안정화제 전구체의 제조(pKa=4.85)

온도계 및 질소원에 연결된 환류 냉각기가 장치된 500ml의 2 구 플라스크에 80g 의 라우릴메타크릴레이트, 8g의 VDM, 220g 의 이소파르™ G 및 20g 의 n-헥산의 혼합물을 도입시키고, 그 플라스크를 질소로 정화하고, 15 분간 질소 블랭킷하에 70°C 에서 가열하였다. 질소로 다시 정화한 후,

0.8g의 AIBN 을 첨가하고, 그 교반된 반응 혼합물을 8 시간동안 질소의 불행키트하에 가열하였다. 투명한 중합체 용액이 얻어졌으며, 전조 필름의 IR스펙트럼은 4.5 마이크로에서 아즈락톤 카보닐을 나타냈다.

B. HEMA 및 1-28(10)디옥시스테아르산(HSA)와 상기 5A를 반응시킴으로써 스테아르산 그룹을 함유한 그래프트 공중합체 안정화제의 제조

상기로부터 얻은 5A의 중합체 용액에 12g의 HSA, 2g의 HEMA, 및 0.3g 의 도데실벤젠 설폰산(DBSA)을 첨가하고, 교반된 반응 혼합물을 65°C 에서 반응시켰다. 6시간 후, 가열원을 제거하고, 14 시간동안 추가로 가열을 지속시켰다. 투명한 중합체 용액이 얻어졌으며, 중합체 용액의 건조필름의 IR 스펙트럼은 HEMA 및 HSA 와 아즈락톤의 반응의 완결을 나타내는 아즈락톤 카보닐 피이크의 사라짐을 나타냈다.

C. HSA를 함유한 수지성 분산액의 제조

본 실시예의 수지 분산액을 참조 실시예 5B의 그래프트 안정화제를 사용하여 실시예 2C 의 방법에 따라서 제조하였다. 119nm±23nm 의 입자크기를 갖는 백색 분산액이

얻어졌다. 그것은 감압하에 농축되어 14.6 중량% 의 고체로 되었다.

전하조절 수지 분산액의 전하 안정성

본 실험은 전하조절 수지성 분산액의 안정성을 연구하기 위하여 다음과 같이 수행된다:

실시예 1B 의 0.5% 수지 분산액을 지르코늄 네오데카노에이트로 적정하고, 그 전도성을 혼합계시로부터 2 시간, 24 시간 및 24 일후 측정하였다. 이소파르TM 6 내의 지르코늄 네오데카노에이트만 사용한 것을 제외 하곤, 동일한 실험을 반복하였다. 전도도 측정의 결과는 고농도의 지르코늄에서 지르코화된 수지 분산액의 전도성이 24 시간 내에서 상당히 떨어졌다는 것을 나타냈다. 그러나, 상기 시간후에 전도도는 지르코늄의 모든 를 농도에 대하여 일정하게 남아 있었다. 이소파르TM 6 내의 단지 Zr 의 농도는 시간의 경과에 따라 전도도의 지속적인 강화를 나타냈다. 본 발명의 전하조절 수지성 분산액은 매우 안정하며, 시간에 따라 퇴화되지 않는다는 것을 본 실험에 의해 결론지었다. 또다른 결론은 캐리어 액체내의 간단한 금속 비누는 용매계로부터 시간의 경과에 따라 분리하여 미셀(micell)을 형성하는 경향이 있다. 결국, 전하의 분해는 분명하였다.

액체 현상제의 제조

전하조절 수지성 분산액의 극성을 간섭할 수도 있는 어떠한 오염물이라도 제거하기 위하여 에틸 알코올로 속슬레(soxhlet) 추출기에 의해 시판하고 있는 안료를 보편적으로 정제하였다. 이소파르TM 6 로 안료를 희석하고, 감압하에 알코올을 증류시킴으로써 알코올은 이소파르TM 6 로 치환한 다음, 이소파르TM 6 내의 안료와 전하조절 수지성 분산액의 혼합물을 공지된 분산 기술에 의해 분산시켰다. 가장 바람직한 장치는 이 가라시 밀(Igarashi mill)이다. 0.1 내지 1.0 마이크로 사이의 입자크기를 얻기 위해서는 5 내지 120 분사 미의 기계적 교반이면 충분하다. 안료내 수지성 중합체의 바람직한 비율은 1:2 내지 1:5 이며, 가장 바람직한 것은 1:2.5 이다. 폭넓은 범위의 안료 및 염료도 사용할 수 있다. 유일한 한계점은 이들이 캐리어 액체에 불용해성이며, 1 마이크로 이하의 입자크기로 분산될 수 있어야 한다는 것이다.

바람직한 안료의 실례는 다음과 같다:

선페스트 마젠타

선페스트 블루(1282)

벤지딘 옐로우(All Sun Co.)

퀴나크리돈

카본 블랙(Raven 1250)

카본 블랙(Regal 300)

페릴렌 그린

한 세트의 4 개의 컬러 액체 현상제는 각각의 토너에 대하여 다음과 같은 성분을 밀링(milling)시킴으로써 상기 방법에 나타난 바와같이 제조되었다: 이소파르TM 6 내에 있는 실시예 1B 의 수지 분산액 15 중량% 의 300g, 광유내에 있는 40% 지르코늄 네오데카노에이트 7.56g 및 이소파르TM 6 내에 있는 18% 세정된 안료 100g. 제조된 액체 토너 샘플의 안료 및 입자크기 범위는 하기 표 1 에 요약되어 있다.

[표 1]

토너 종류	안 료	입자크기 범위 (nm)
샘플 -A	메탈 아조 레드 (마지다)	236±105
샘플 -B	프탈로시아닌 (지안)	200±60
샘플 -C	비스 아조 멜로우 (엘로우)	532±138
샘플 -D	메틸렌 그린	363±130
+		
퀴나크리돈 (블랙)		

비발명 비교토너(샘플-E)의 제조 (샘플-E)

(수지 중합체의 산 그룹의 pKa 값=그속염의 pKa 값, 4.85)

비교 목적으로, 실시예 1 B 의 수지 분산액 대신에 비교 실시예 5C 의 수지 분산액 308.2g 을 사용한 것을 제외하곤, 상기 표 1 의 토너 샘플 A 의 방법과 동일하게 비발명 비교토너(샘플 E)를 제조하였다. 이 로인해 제조된 토너의 입자크기 직경은 $818\text{nm} \pm 296\text{nm}$ 의 범위인 것으로 밝혀졌다.

본 발명의 토너 샘플 A, B, C 및 D 의 각 평균입경은 비발명 비교 토너 샘플 E 의 평균 입경 보다 훨씬 작다는것을 표 1로부터 알 수 있다.

또한, 본 발명 토너 샘플의 입자크기 분포는 비발명샘플 토너 입자크기 보다 작았으며, 더우기, 비발명 토너샘플 E 는 1 주일동안 저장시 침강하는 것으로 나타난 반면에, 표 1 의 토너 샘플 A 내지 D 는 시험 기간이 3 달 이상 저장하였을 때에도 침전을 나타내지 않았다. 본 발명에 따라서 제조된 액체 토너는 작 으면서, 일정한 입자크기 직경을 갖고 있는 것으로 나타났으며, 침전에 안정 하였다.

수지 분산액의 산그룹의 pKa 값이 3인 본 발명 토너 샘플 F의 제조

실시예 1B 의 수지성 분산액 대신에 실시예 3C 의 수지성 분산액 300g 및 지르코늄 네오데카노에이트 7.56g 대신에 6.8g 을 사용한 것을 제외하곤, 상기 표 1 의 토너 샘플 C 와 동일한 방법으로 멜로우 토너 를 제조 하였다. 입자크기 직경은 $381\text{nm} \pm 138\text{nm}$ 의 범위인 것으로 밝혀졌다.

본 발명의 액체 현상제의 전기적 성질의특정

전기 영동 분석에 의한 콜로이드 입자의 특성은 액체 현상제의 필을 예측하는데 질을 예측하는데 중요한 역할을 한다. 전도도, 이동도(제타 전위) 및 전지 전하를 포함한 중요한 입자 변수는 실험적으로 다음과 같이 측정될 수 있다:

1. 전도도 측정

전도도는 단위 길이 공급전압(V/cm)당 전류밀도 (쿨롱/초/cm² 으로 정의됨)로서 정의된다. 실험적으로 초기 전도도(K_0)는 초기 전류(I_0)로부터 다음과 같이 정의된다:

$$K_0 = I_0 / (E_0 A)$$

상기식에서,

E_0 는 가해진 전압이며,

A 는 전극 표면적이다.

또한, 전도도는 다음과 같이 주어진다:

$$K_0 = \sum n_i q_i m_i$$

상기식에서,

n_i , q_i , m_i 는 각각 i 번째 이온 부류의 수,

전하 및 이동도이다.

전도도는 단위 전압당 이들 각각의 속도로 곱한 공급 하전 부류의 농도를 갖는 생성물의 총합이다. 토너 분산액에 대한 높은 전도도 값은 액체에 존재하는 하전된 부류의 높은 이동도 및/또는 농도로 인해 일어 날 수 있다. 그러므로, 신뢰할 수 있는 전도도 측정은 단위 체적당 입자 이동도 또는 전하등과 같은 다른 특성과 제후되어야만 한다.

2. 입자 이동도 측정(제타 전위)

액체 토너입자의 이동도는 평행판 캐퍼시터(capacitor) 형태의 배열을 사용하여 실험적으로 결정된다. 캐퍼시터판 면적은 판사이의 거리에 비해 크므로, 가해진 전압은 판사이에 위치될때 분산액에 가해진 일정한 전기장($E=V/d$; V =가해진 전압, d =판 분리거리)을 일으킨다. 그 측정은 용착 시간의 함수로서 용착된 시간의 이송 광학 밀도(TOD)를 관찰하는 것으로 구성되어 있다. 토너는 인듐 주석 옥사이드로 피복된 유리상에 전기적으로 용착되며, TOD 는 맥베드(Macbeth)TR 524 광학 밀도계로 측정된다. 존재하는 전체 토너에 대한 용착된 토너(f)의 비율은 용착 시간의 경과에 따라 증가한다. 토너 용착 또는 이동도의 비율은 시간의 경과에 따라 $\ln(1/(1-f))$ 를 도시함으로써 결정된다. 결과의 선형 도시는 t_0 에 일정한 기울기 시간을 제공하며, 이동도 m 은 하기 방정식으로부터 결정된다:

$$m=(d/t_0)/(v/d)$$

제타전위 Z 는 다음과 같이 이동도에 직접 관계된다:

$$z=3nm/2ee_0$$

상기식에서,

n 은 액체 점도(n 은 25°C 에서 0.0101 포이즈 이다)이며,

e_0 는 유전율이고,

e 는 미소파르¹¹ G 의 유전 상수($e=2.003$)이다.

토너 제조부에서 기술된 것과 동일한 방법으로 각종 강도 액체 현상제(미소파르¹¹ G 내의 0.5% 고체)를 제조하고, 0.26cm 의 갭을 얻기 위하여 마일라(Mylar)[®] 또는 테플론 스페이서(teflon spacer)에 의해 분리된 두개의 평행 전극을 포함한 전도도 셀(cell)을 사용하여 토너 샘플을 측정하였다. 전압은 켈코(Kepco) 모델 80P 1000M 2극성 작동 전력 공급/증폭기로부터 유도되는 반면에, 키슬리(Keithly) 616 디지털 전위계로 감시된 전류는 연속 데이터 프로세싱에 대하여 아날로그 디바이스 맥심(Macsym) 150 컴퓨터 상에 기록된다. 투명한(인듐-주석 옥사이드로 피복된 유리) 전극상에 있는 토너 용착물의 광학 밀도는 퍼킨 엘머 모델 330 분광계 또는 맥베드 모델 TR 524 이송 밀도계를 사용하여 기록된다.

하기 표 11에는 토너 샘플 A, B, C, D, E 및 F 에 대한 전도도, 입자 이동도(제타 전위) 및 반사 광학 밀도(ROD) 측정이 기록되어 있다. ROD 는 셀 전극에 걸쳐있는 1000 볼트 전압에서 현상시간 1초후에 측정된다.

[표 11]

토너 샘플 (전극)	전도도 $10^{-12}/\text{ohm-cm}$	이동도 $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$	제타 mV/V sec	1000V, 1 sec 에서의 ROD
A(가센타)	5.2	1.4	110.6	1.3
B(사한)	4.2	1.24	105.9	1.92
C(엘로우)	2.9	1.2	102.5	1.38
D(블랙)	3.42	1.42	121.3	1.92
F(멜로우)	4.3	1.81	164.5	2.2
E(다젠타)*	1.92	0.52	44.4	0.6

* 비교하기 위한 비발명 샘플

* 비교하기 위한 비발명 샘플

본 발명의 토너(샘플 A, B, C, D 및 F)의 제타 전위가 비발명 토너 샘플 E 의 제타 전위보다 훨씬 높은 100 내지 200mV 의 범위에 있다는 것을 표 11로부터 알 수 있다. 본 발명의 토너 샘플 A, B, C, D 및 F 는 4.5 미만의 pKa 값을 갖는 산 그룹을 함유한 수지 분산액으로부터 유도되는 반면, 비발명의 비교샘플 E 의 토너는 4.85 의 pKa 값을 갖는 산 그룹을 함유한 수지 분산액 으로부터 유도된다. 본 발명의 토너로 얻어진 높은 제타 전위로 인해 비발명 액체 토너 샘플 E 에 비해 높은 반사 광학 밀도(ROD) 값 및 우수한 분산 안정성이 얻어 진다.

전자사진 결상에 대한 본 발명 토너의 적용 실시예

본 발명의 토너를 미합중국 특허 제 4,361,637 호에 기술된 바와같이 유기 광전도체상에서 잠 정전기상의 현상에 대하여 사용하였다.

광 수용체를 헥산에서 실-오프(Syl-off)TM 23(Dow Corning Corp. 사제의 실리콘 중합체)의 1.5% 용액을 도포한 이형층으로 탑 코팅(top coating)하고, 건조하였다.

광수용체를 양으로 하전시키고, 적합한 제 1 하프-톤(half-tone) 개별상에 노출시킨 다음, 500m²/분의 토너 유량으로 1 초의 체류시간동안 510 미크론 이격된 전극을 사용하여 마젠타 토너 A 로 현상하였다. 전극을 300V 로 전기적으로 바이어스(bias)시켜 인지할 수 있을 정도로 배경이 나타나지 않은 목적하는 밀도를 얻었다. 과잉의 캐리어 액체를 토너상으로부터 건조하고, 마젠타 상 광 수용체를 재하전시킨 다음, 적합한 결상광으로 제 2 하프 톤 개별상에 노출시키고 제 1 상에 대한 조건과 동일한 조건으로 황색 토너 C 로 현상시켜 건조하였다. 다시, 광 수용체를 하전시키고, 적합한 결상 광원으로 제 3 하프톤 개별상에 노출시킨 다음, 시안 토너 B 로 현상시켜 건조 하였다.

2mil 의 두께로 프리마코(Prinncor)TM 4983 에 분산된 10% 티다니아 안료로 피복된 3mil 의 사진식자 페이퍼의 시이트를 포함한 수용체 시이트를 표면에서 5lb/선형in 의 로롤러 압력 및 110°C 의 온도로 광수용체에 대하여 적용시켰다. 페이퍼 수용체를 분리하자마자, 완전한 상이 전사되어 변형없이 페이퍼 표면에 정착된 것으로 밝혀졌다.

완전히 완성된 컬러상은 3% 내지 97% 도트(dot)의 150 라인 스크린에서 우수한 하프 톤 도트 복제를 나타냈다. 옐로우, 시안 및 마젠타 토너는 각각의 컬러에 대하여 1.4 의 우수한 상 밀도를 발생시켰으며, 블랙 토너 D 는 1.95 의 상 밀도를 발생시켰다. 또한, 토너는 개개의 도트의 손실없이 85 내지 100% 사이의 트래핑으로 우수한 오버프린팅을 나타냈다. 백그라운드 매우 깨끗 하였으며, 미리 색조된 면적에서 불필요한 토너 용액의 흔적은 없었다. 최종상은 문지름(rub)에 저항성이 있으며, 블로킹(blocking)이 없는 것으로 밝혀졌다.

본 발명은 특허청구의 범위에 기재된 바와같이, 본 발명의 정신 또는 범위를 이탈하지 않고 상기 기술된 내용으로부터 일정한 방법 및 변화가 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

비극성 캐리어 액체에 실질적으로 불용성이며; pKa 4.5 이상의 유기산으로부터 유도된 금속 비누 화합물 (이 금속 비누 화합물은 액체 토너에 양전하를 부여한다)이 화학적으로 결합되어 있는 pKa 4.5 미만의 유기산 함유 잔기가 화학적으로 결합되어 있고 상기 캐리어 액체에 가용성인 공중합체성 입체 안정화제가 화학적으로 고착되어 있는 열가소성 수지상 코어를 포함하는,

상기 비극성 캐리어 액체에 분산되어 있는 공중합체 입자를 포함하는 정전기상 현상용 액체 토너.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 액체 토너내의 상기 캐리어 액체 및 상기 액체 토너 단독의 전도도 비율이 0.6 미만인 액체 토너.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

선페스트 마젠타(Sunfast magenta), 선페스트 블루우(Sunfast blue), 벤지딘 옐로우(Benzidine Yellow), 퀴나크리돈(Quinacridone), 카본 블랙(Carbon black), 및 페릴렌 그린(Perylene green)으로 구성된 군으로부터 선택되는 착색제 입자를 추가로 포함하는 액체 토너.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 안정화제가 상기 안정화제에서 상기 코어까지 공유결합을 형성하는 고착 성분 및 상기 캐리어 액체에 가용성인 가용성분을 추가로 포함하는 액체 토너.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 고착 성분이 공중합체를 형성할 수 있는 에틸렌형 불포화 잔기를 포함하는 액체 토너.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 고착 성분이

a) 알케닐아조락톤과 하이드록시, 아미노 및 메르캅탄으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환체를 함유한 불포화 친핵성 물질과의 부가물,

b) 글리시딜에타크릴레이트와 아크릴산 및 메타크릴산으로부터 선택된 반응물과의 부가물; 및

c) 알릴메타크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 단량체로부터 유도된 잔기를 포함하는 액체 토너.

청구항 7

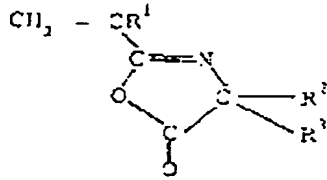
제 6 항에 있어서,

상기 잔기가

(a) 하기 일반식의 알케닐아즈락톤; 및

(b) 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 3-하이드록시프로필메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 4-하이드록시부틸비닐에테르, 9-옥타데센-1-올, 신나밀 알코올, 알릴 메르캅탄 및 메트알릴아민으로 구성된 군으로부터 선택된 불포화 친핵성 물질의 부가물로 구성된 군으로부터 선택된 단량체로부터 유도되는

액체 토너 :



상기식에서,

R¹ 은 H 또는 C₁ 내지 C₆ 알킬이며;

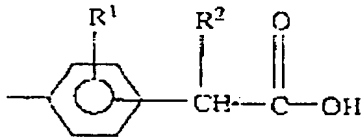
R² 및 R³ 는 독립적으로 C₁ 내지 C₆ 저급 알킬이다.

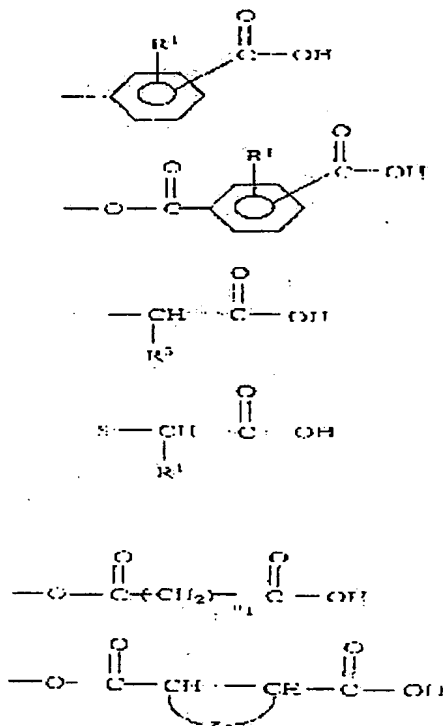
청구항 8

제 1 항에 있어서,

pKa 4.5 미만의 유기산을 함유한 상기 잔기가 다음과 같은 일반식으로 구성된 군으로 부터 선택된 산성 작용성 그룹을 함유하는

액체 토너:





상기식에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 할로겐,

하이드록시, 알콕시, 니트릴, 아미도,

카복실, 니트로, 티오닐, 페녹시, 설포,

헤테로사이클릭, 설페닐, 메르캅트 또는

카보닐을 나타내며;

R^3 는 니트로, 니트릴, 할로겐 및 카보닐로부터 선택된

전자 흡인 그룹이고;

n_1 은 1 내지 3 의 정수이며;

z 는 $-(CH_2)_n-$ 이고;

n_2 는 1 내지 5 의 정수이다.

청구항 9

(A) 알케닐아즈락톤, 글리시딜메타크릴레이트, 메타크릴산 및 알릴메타크릴레이트를 포함한 그룹 (I); 옥타데실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴 레이트, 폴리(12-하이드록시스테아르산), 및 트리메틸실록시 말단화된 메타크릴옥시 프로필메틸 폴리디메틸실록산 0.5 내지 0.6 몰% 의 단량체를 포함한 그룹 (II); 및 4.5 미만의 pK_a 를 갖는 유기산을 함유한 잔기를 포함한 그룹 (III) 으로 부터 각각 선택된 3 개의 에틸렌형 불포화 단량체의 유리 라디칼 촉매 중합에 의해 공단량체성 안정화제 전구체를 제조하는 단계;

(B) i) 하이드록실, 아미노 및 메르캅탄으로부터 선택된 반응성 그룹을 함유한 군으로부터 선택된 에틸렌형 불포화 친핵성 물질과 상기 아즈락톤 잔기를 축합시키는 단계,

ii) 아크릴산 및 메타크릴산으로부터 선택된 반응물과 상기 글리시딜 잔기를 축합시키는 단계,

iii) 글리시딜메타크릴레이트와 상기 아크릴산 잔기를 축합시키는 단계, 및

iv) 상기 알릴메타크릴레이트로부터 유도된 잔기와 반응물 전히 수행하지 않는 단계로부터 선택된, 상기 그룹 (I) 공단량체상에서의 반응을 수행하는 단계;

(C) 에틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 및 비닐 아세테이트로 구성된 군으로부터 선택된 공단량체와 상기 (B) 단계 반응으로부터의 안정화제 전구체를 지방족 탄화수소 용매 중에서 공중합시킴으로써 라텍스

를 제조하는 단계;

(D) Al, Ca, Co, Cr, Fe, Zn, 및 Zr 로 구성된 군으로 부터 선택된 금속과 4.5 이상의 pKa 를 갖는 지방산 과의 염으로 구성된 군으로부터 선택된 금속비누의 상기 지방족 탄화수소중의 고온 용액에 상기 (C) 단계의 라텍스를 첨가하는 단계; 및

(E) 단계 (D) 의 라텍스내에 착색제를 분산시키는 단계를 포함하는, 액체 토너의 제조방법.

형구항 10

제 9항에 있어서,

상기 에틸렌형 불포화 친핵성 물질이 2-하이드록시 에틸메타크릴레이트, 3-하이드록시프로필메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 4-하이드록시부틸비닐에테르, 9-옥타데센-1-올, 신나밀 알코올, 알릴 메르캅탄 및 메트알릴아민으로 구성된 군으로부터 선택되는, 액체 토너의 제조방법.